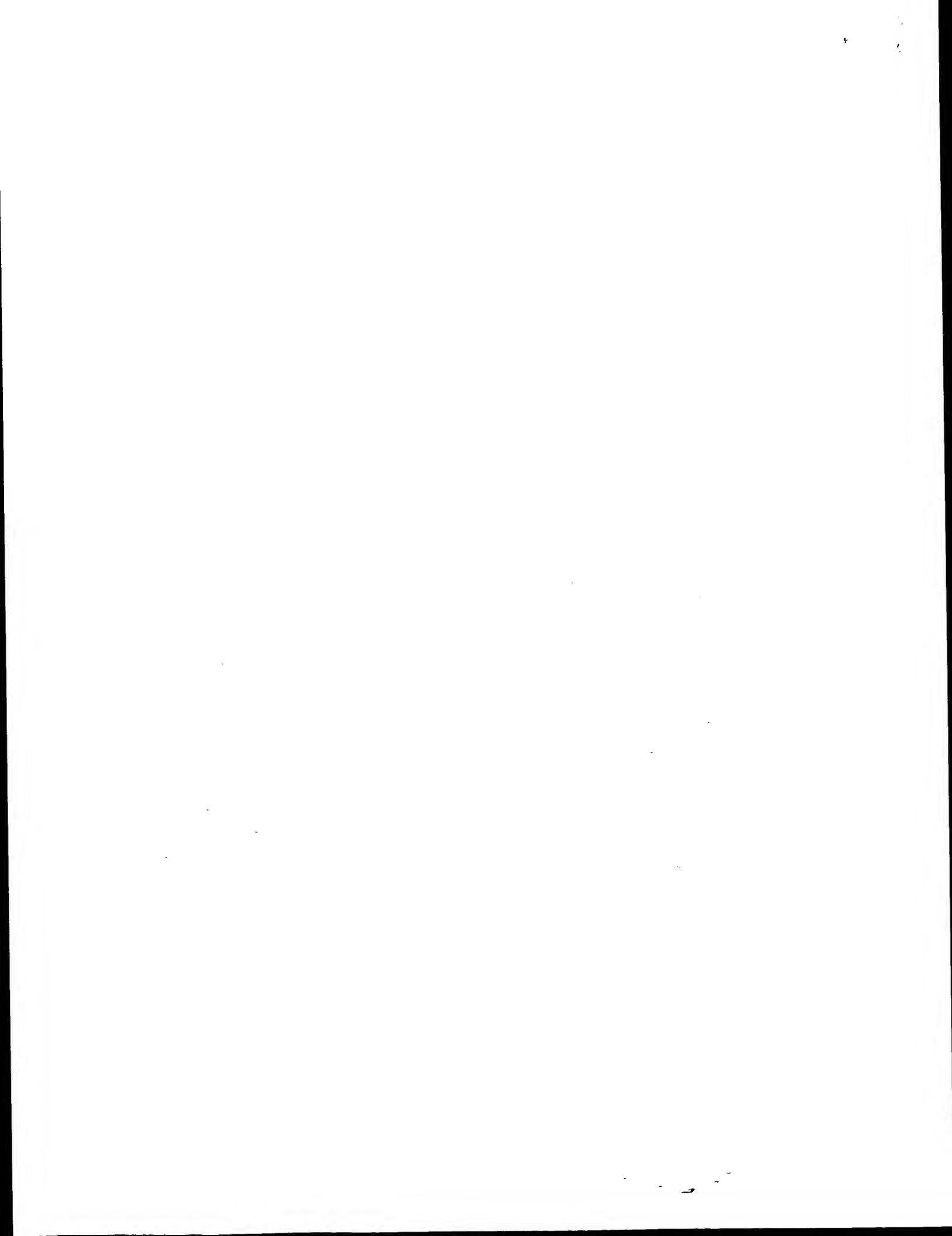


Claim

1. A method for converting carbon monoxide and steam into hydrogen and carbon dioxide comprising the step of making the reaction mixture containing carbon monoxide and steam into contact with a catalyst in a reaction band, the catalyst comprising: (i) an alkali metal compound derived from acid having a dissociation constant smaller than 1×10^{-3} ; (ii) a hydrogenating-dehydrogenating element selected from a group consisting of (a) a precious metal substance comprising ruthenium, palladium, osmium, iridium, platinum and a mixture thereof; (b) rhenium; (c) a non-precious metal substance comprising vanadium, molybdenum, tungsten, cobalt and a mixture thereof; and (d) a non-precious metal substance mixture comprising a vanadium, molybdenum, tungsten or cobalt substance or a mixture thereof mixed with nickel, iron, chromium or a mixture thereof, at least part of the non-precious metal substance in the catalyst being in a state of sulfide and the weight ratio of the hydrogenating element to the alkali metal compound calculated on the basis of oxide being in the range of about 0.0001:1 to 10:1, wherein

the reaction mixture and the catalyst are brought into contact at a temperature which is higher than a dew point of the steam in the reaction mixture and within the range of 200 to 700F° and under a pressure lower than a dew point pressure of the steam in the reaction mixture and within the range of an almost atmospheric pressure to about 3000 psig, and at least part of the reaction band is kept at a temperature 30 to 70F° higher than a dew point temperature of the reaction mixture measured at an inlet of the reaction band.



特許出願
(A)

(20000)

〔特許法第38条ただし考
の規定による特許出願〕

昭和 49年 11月 20日

優先権主張
1973年11月23日
米国出願第418388号
1973年11月23日
米国出願第418662号

特許長官 施 藤 英 雄

発明の名称 一酸化炭素及び水蒸気を水素及び
二酸化炭素に転化する方法

特許請求の範囲に記載された発明の数 16

発明者

住所 米国ルイジアナ州バトンルージュ、
ロードードライブ1289

氏名 ケネス・エル・ライリー(外1名)

特許出願人

住所 米国ニュージャージー州リンデン、
リンデン・アベニュー1900

名称 エクソン・リサーチ・エンド・エンジニアリング・カンパニー

代表者 ジエラルド・E・エム・コウバース

国籍 米国

代理人

住所 東京都中央区日本橋3丁目13番11号
油脂工業会館3階(電話 273-6436番)

氏名 (6781) 弁理士 倉 内 基 弘 (外1名)

方 式
審査

⑯ 日本国特許庁

公開特許公報

⑪特開昭 50-84490

⑬公開日 昭 50. (1975) 7. 8

⑭特願昭 49-132818

⑮出願日 昭 49. (1974) 11. 20

審査請求 未請求 (全9頁)

庁内整理番号 7308 4A

7308 4A

7308 4A

7308 4A

⑯日本分類

14 C41
1319193
13191932
13191933⑰Int.Cl²C01B 21/10
B01J 27/04
B01J 27/20
B01J 23/40
B01J 23/16
B01J 23/74
B01J 23/76

明細書

1 発明の名称 一酸化炭素及び水蒸気を水素及び
二酸化炭素に転化する方法

2 特許請求の範囲

(1) 反応帯域において一酸化炭素及び水蒸気含有反応混合物を、(i) 1×10^{-2} よりも小さい隙離定数を有する酸から誘導されるアルカリ金属化合物と、(ii) ルテニウム、パラジウム、オスミウム、イリジウム、白金及びそれらの混合物からなる貴金属物質、(iii) レニウム、(iv) バナジウム、モリブデン、タンクステン、コバルト及びそれらの混合物からなる非貴金属物質、又は(iii)ニッケル、鉄、クロム物質若しくはそれらの混合物を混合したバナジウム、モリブデン、タンクステン、コバルト物質若しくはそれらの混合物からなる非貴金属物質の混合物よりなる群から選定される水素化・脱水素成分とからなる触媒にして、前記触媒の非貴金属物質の少なくとも一部分は碳化物形態にあり、

酸化物を基にして計算した前記水素化成分対アルカリ金属化合物の重量比が約 0.0001 : 1 ~ 1.0 : 1 の範囲内にあるような触媒と接触させることを包含する一酸化炭素及び水蒸気の水素及び二酸化炭素への転化法ににおいて、前記接触を前記反応混合物中の水蒸気の露点よりも高くそして約 200 ~ 700 下の範囲内の温度及び反応混合物中の水蒸気の露点圧よりも低くそしては Δ 大気圧から約 3,000 psig の範囲内の圧力で行ない、そして前記反応帯域の少なくとも一部分を該反応帯域の入口で測定した前記反応混合物の露点温度よりも 30 ~ 70 下高い温度に維持することを特徴とする転化法。

(2) 触媒が、2.5 m^2/g よりも大きい表面積を有し且つ全細孔容積の少なくとも 50 % が 1.00 以上よりも大きい直徑を持つ孔にあるような細孔寸法分布を有する多孔質担体を更に含むことからなる特許請求の範囲第1項記載の方法。

(3) プロセスを約 200 ~ 3,000 psig の圧力及び少なくとも 300 容量の反応混合物 / 搅拌触

媒容量／H²の空間速度で行なうことからなる特許請求の範囲第1又は2項記載の方法。

(4) 担体が、全細孔容積の50～約95%が100人よりも大きい直徑を持つ孔にあるような細孔寸法分布を有する耐火性無機酸化物であることからなる特許請求の範囲第2項記載の方法。

(5) 担体が、全細孔容積の50～約85%が100人よりも大きい直徑を持つ孔にあるような細孔寸法分布を有することからなる特許請求の範囲第2項記載の方法。

(6) アルカリ金属化合物がアルカリ金属炭酸塩であることからなる特許請求の範囲第1又は2項記載の方法。

(7) 水素化・脱水素成分が貴金属物質であることからなる特許請求の範囲第1又は2項記載の方法。

(8) 水素化・脱水素成分が非貴金属物質であることからなる特許請求の範囲第1又は2項記載の方法。

(9) 反応混合物が確貴物質を追加的に含有する

特開昭50-84490(2)
ことからなる特許請求の範囲第8項記載の方法。

(10) 触媒が担体付き触媒でそして担体がアルミナであることからなる特許請求の範囲第8項記載の方法。

(11) (1) 1×10^{-3} よりも小さい解離定数を有する酸から誘導された少なくとも1種のアルカリ金属化合物と、(1)ルテニウム、パラジウム、オスミウム、イリジウム、白金及びそれらの混合物からなる貴金属物質、(2)レニウム、(3)硫化バナジウム、モリブデン、タンクステン、コバルト物質若しくはそれらの混合物、又は(4)ニッケル、鉄、クロム物質若しくはそれらの混合物を混合した硫化バナジウム、モリブデン、タンクステン、コバルト物質若しくは混合物よりなる群から選定される水素化・脱水素成分とを含み、しかも、酸化物を基にして計算した前記水素化・脱水素成分対アルカリ金属化合物の重量比が約0.0001:1～約1.0:1の範囲内にあり、そして耐火性担体を含む触媒において、前記担体が、全細孔容積の少なくとも50%が100人よりも大きい直徑を持つ

孔にあるような細孔寸法分布を有することを特徴とする触媒。

(12) 担体が、全細孔容積の50～約95%が100人よりも大きい直徑を持つ孔にあるような細孔寸法分布を有することを特徴とする特許請求の範囲第11項記載の触媒。

(13) アルカリ金属化合物がアルカリ金属炭酸塩であることからなる特許請求の範囲第11項記載の触媒。

(14) アルカリ金属化合物が炭酸カリウムであることからなる特許請求の範囲第11項記載の触媒。

(15) 水素化・脱水素成分がコバルト及びモリブデン物質の硫化混合物であることからなる特許請求の範囲第11項記載の触媒。

(16) 担体がアルミナであることからなる特許請求の範囲第11項記載の触媒。

(17) 特許請求の範囲第1項に従い、そして特に実施例及び添付図面に関して実質上記載の如き、一酸化炭素及び水蒸気の水素及び二酸化炭素への転化法。

(18) 特許請求の範囲第11項に従い、そして特に実施例及び添付図面に関して実質上記載の如き触媒。

3.発明の詳細な説明

本発明は、改良された担体付き触媒及び少なくとも1種のアルカリ金属化合物と少なくとも1種の金属水素化・脱水素成分とを含む触媒の存在下に一酸化炭素を水蒸気(スチーム)と高められた温度で反応させることによつて水素を製造する方法に関する。更に詳しく言えば、本発明は、反応帯域において 1×10^{-3} よりも小さい解離定数を有する酸から誘導したアルカリ金属化合物と、少なくとも1種の金属水素化・脱水素物質との存在下に一酸化炭素と水蒸気とを反応させるに当り、前記反応帯域の少なくとも一部分を、該反応帯域の入口で測定したときに該反応帯域に導入される水蒸気/100含有反応混合物の露点温度よりも30～70度高い温度に維持して水素を製造する方法に関する。

炭化水素の如き炭素質材料を水蒸気とし200～1400下の高められた温度で又は石炭若しくはコーカスを水蒸気と2500下までの温度で反応させ次いで得られたCOとH₂との混合物をより多くの水蒸気と適当な触媒の存在下に前記より低い温度で例えば800～900下で反応させて第一段階で生成した一酸化炭素を二酸化炭素及び追加的な水蒸気に転化させることによつて水素を製造することは周知である。水性ガス転化反応として知られる第二の工程は、平衡の考慮事項によつて制限され、そしてCO₂へのCOの完全転化は得られない。しかしながら、平衡に達したときの生成物中のCO濃度は温度に高度に左右される。その結果として、転化は、二酸化炭素を除去しそして再びCO及び水蒸気を同じ又は後続段階で触媒と接触させるか又は温度を下げることによつて向上させることができる。

平衡定数 $K = \frac{[CO]}{[CO_2][H_2]} \times 10^3$ に及ぼす温度の影響は次の表に示される。

T	K	A	B
900	5.61	7.48	2.04
800	9.03	5.19	1.39
700	15.89	3.30	1.12
600	31.44	1.77	0.56
500	72.75	0.86	0.20
400	206.8	0.29	0.001

* A - 50%の1/1 H₂/CO混合物 + 50% H₂O(水蒸気)

* B - 30%の1/1 H₂/CO混合物 + 70% H₂O(水蒸気)

かくして、COの少しある転化のまゝでありそして費用のかかる操作方法はできるだけ低い温度例えば200～700下で操作することによつて回避されることが明らかである。かかる低い温度は、酸化亜鉛に付着された銅よりなる触媒の使用によつて用いることができる。しかしながら、不幸にして、この触媒は、原料中の微量の硫黄を含

も許容しない。

比較的多量の硫黄で汚染された一酸化炭素含有ガス混合物は、(i)約1×10⁻³よりも小さい解離定数を有する酸から誘導される少なくとも1種のアルカリ金属化合物と(2)水素化-脱水素成分とを含む触媒の存在下に低められた温度で水蒸気と反応させることによつて経済的に水素に転化できることが知られている(カナダ国特許第911135号及び同第911136号を参照されたい)。アルカリ金属化合物(元素周期律表の第IA族の元素の化合物)及び水素化-脱水素成分は適当な担体に支持することができる。こゝで言う元素周期律表は、米国オハイオ州クリーブランド所在のザ・ケミカル・ラバー・マテリアル・シング・カンパニーによつて発行されたハンドブック・オブ・ケミストリー・アンド・ファイズイクス(Hand book of Chemistry and Physics)第45版(1964)に従つたものである。好適な水素化-脱水素成分としては、(a)第Ⅱ族の貴金属、特にロジウム、ルテニウム、パラジウム、オスミウム、イリジウム

及び白金属並びにそれらの化合物、(b)レニウム、(c)バナジウム、モリブデン、コバルト、タンクステン金属及びそれらの化合物並びにそれらの混合物特に酸化物、硫化物又はそれらの混合物を含めた非貴金属質、及び(4)バナジウム、モリブデン、コバルト及びタンクステン金属又は化合物好ましくは酸化物、硫化物又はそれらの混合物の1種以上と、ニッケル、鉄又はクロム金属例えばニッケル、鉄若しくはクロム金属又は化合物好ましくは酸化物、硫化物又はそれらの混合物の1種以上との混合物が挙げられる。

非貴金属触媒種(上記の種類(c)及び(d))の少なくとも一部分は硫化形態で存在すべきである。かかる触媒は、硫黄成分を含有する原料と使用するのに特に好適である。しかしながら、これらの触媒組成物は、硫黄を含まない原料と用いることができる。硫黄含有原料を用いるときには、非貴金属触媒は、原料を酸化物又は他の化合物上に通し次いで少なくとも一部分硫化物に転化させることによつて硫化させることができる。貴金属含有触

媒は、硫黄との接触によって少なくとも一部分失活される。それ故に、これらの触媒は、実質上硫黄を含まない原料と共に用いられるべきである。

触媒中における水素化-脱水素成分対アルカリ金属化合物の適当な比率の維持は、その性能にとつて臨界的である。最高触媒活性は、水素化-脱水素成分対アルカリ金属化合物の比率が各成分の酸化物を基にして計算して約 0.0001 : 1 ～ 約 1.0 : 1 を変動するときに出会う。好ましくは、水素化-脱水素成分対アルカリ金属化合物（その酸化物）の比率は 5 : 1 以下最も好ましくは 3 : 1 以下である。重量比を計算するためには、金属は次の酸化物形態。

Co_2O_3 、 MoO_3 、 WO_3 、 V_2O_5 、 Fe_2O_3 、 NiO 、 Cr_2O_3 、 Ru_2O_7 、
 Re_2O_7 、 RhO_3 、 PdO 、 OsO_4 、 IrO_2 及び PtO_2

でのみ存在すると仮定される。

最適プロセス結果は、触媒の粒度が直徑（球体、円柱押出物等）で約 1/32 in 又はそれ以下であるときに得られる。平均触媒粒度が例えば 1/8 in 直徑押出物又は 1/16 in 直徑タブレットの如き前記よ

り大きい場合には、触媒活性は低下する。かくして、1/8 in 直徑円柱押出物の形態で 1.4 重量% の Co_2O_3 、3 重量% の CoO 、1.1 重量% の MoO_3 及び 7.2 重量% のアルミナ粗体の組成を有する水性ガス転化反応触媒の活性は、2.0 ～ 4.0 米国基準スクリーンメッシュ寸法粒子形態における触媒の活性の僅か 5.5% を有する。

上記方法は多くの用途に対して全く満足であることが判明したが、しかし、より大きい経済性及び効率のために、硫黄汚染された一般化炭素ガス流れから水素を向上した収率で提供する転化反応を開発しそして（又は）追加的な費用の節約を行なうのが望ましい。

こゝに本発明に従えば、水素化-脱水素成分とアルカリ金属成分との組合せからなる水性ガス転化反応触媒の既に高い活性は、水蒸気-一般化炭素含有反応混合物を転化触媒と接触させる温度を、水蒸気/100 含有反応混合物の反応帯域への導入点で測定してその露点よりも 3.0 ～ 約 7.0 下高い温度に維持するときに更に高められることが分つ

た。反応帯域の少なくとも一部分は、反応器に流入する反応混合物の露点よりも 3.0 ～ 7.0 下高い反応温度に維持されるべきである。好ましくは、反応帯域の少なくとも一部分は、反応器流入口で測定したときに反応帯域に導入される反応混合物の露点温度よりも 3.0 ～ 6.0 下最も好ましくは 3.0 ～ 5.0 下以下の温度に維持される。この触媒で操作すると、一般化炭素及び水蒸気の水素への転化は高められることが見出された。

更に、(1) 約 1×10^{-3} よりも小さい解離定数を有する酸から誘導された少なくとも 1 種のアルカリ金属化合物及び(2) 水素化-脱水素成分を含む先に記載した水性ガス変換触媒の活性は、粗体の全孔容積の少なくとも 5.0% が 1.00 Å よりも大きい直徑を有する孔にあるような孔寸法分布を持つ多孔質粗体又はキャリアに前記触媒成分を担持させるとときに高められることが分つた。この触媒を用いる場合には、大きい触媒粒度の場合でさえも、水素の生成と共に二酸化炭素への一般化炭素の実質上完全な転化が起る。好適なキャリアとしては、

種々な種類のアルミナ、シリカ、シリカ-アルミナ等の如き多孔質耐火性無機酸化物が挙げられる。

本発明に従えば、アルカリ金属成分及び水素化-脱水素成分を含有する先に記載した触媒は、高められた温度及び圧力条件で、一般化炭素及び水蒸気を含む反応混合物と接触させて水素及び二酸化炭素副生物を生成する。反応は、気相条件で即ち反応混合物中の水蒸気の露点温度よりも高い温度で且つ反応混合物中の水蒸気の露点圧よりも低い圧力で実施される。工業的環境では、反応混合物は水素そしてある場合には少量の硫化水素の如き硫黄含有物質も含有する。先に記載の如く、本発明は、アルカリ金属成分を水素化-脱水素成分と組合せて含む水性ガス転化反応触媒から最高触媒性能を得るために特定の反応温度条件を用いることに係る。

好適なアルカリ金属触媒成分としては、ナトリウム、カリウム、リチウム、ルビジウム及びセシウムの炭酸塩、重炭酸塩、重磷酸塩、硫酸物、水素化硫酸物、けい酸塩、重硫酸塩、アルミニン酸

塩、水酸化物、酢酸塩、タンクステン酸塩等が挙げられる。加えて、酢酸の如き有機酸のアルカリ金属塩も同等に好適である。実際には、 1×10^{-3} よりも小さい解離定数を有する任意の酸のアルカリ塩を用いることができる。カリウム及びセリウム塩特に炭酸カリウム及びセリウムが最も好ましい。

弱酸アルカリ金属塩の少なくとも一部分は転化反応の過程でその相当するアルカリ金属炭酸塩に転化されることが分つた。加えて、硝酸の如き比較的不安定な強酸の塩も少なくとも一部分炭酸塩に転化される。それ故に、たいていの場合には、最終の触媒種はアルカリ金属炭酸塩であると信じられる。それ故に、アルカリ金属触媒成分は、転化反応の過程でアルカリ炭酸塩に少なくとも一部分転化される任意の物質であつてよい。

触媒系の水素化-脱水素成分は、例えば、貴金属物質、特定すれば、ルテニウム、パラジウム、オスミウム及び白金属であつてよい。非貴金属物質、特に金属硫化物も極めて有効な触媒である。

リウム又はカリウムとコバルト-モリブデン酸化物及び(又は)硫化物との組合せである。以下では、非貴金属触媒は、実際の組成が転化反応前に例えば酸化コバルト-酸化モリブデン-酸化アルミニウム等であるので、それを組合せた方法に関するなく金属と称されている。反応条件下に、非貴金属基材触媒は化学量論的に定義するのが困難な一部分素元及び硫化された状態で通常存在し、かくして活性金属元素を用いた記載は全く正確である。活性貴金属触媒種は金属それ自体であると信じられる。典型的には、貴金属含有触媒は酸化物形態で反応器に導入される。しかる後、貴金属酸化物は、転化反応の過程で活性触媒種に転化される。

触媒的活性な金属成分は担持又は未担持のどちらかの形態で使用でき、そして前者の場合には、キャリアの性質は厳密ではない。好適なキャリアとしては、 γ -及び α -アルミナの如きアルミナ物質が挙げられる。他の好適な担体物質としては、シリカ、シリカ-アルミナ例えばシリカ-アルミ

バナジウム、モリブデン、コバルト、タンクステン及びそれらの混合物の単独又はそれらとニッケル、鉄若しくはクロム化合物との組合せが好ましい非金属触媒組成物である。ヒニウムも亦用いることができる。有用な貴金属触媒成分の例としては、モリブデン-クロム、タンクステン-クロム、コバルト-ニッケル、コバルト-鉄、モリブデン-タンクステン、バナジウム-タンクステン、白金-タンクステン、イリジウム-コバルト、ロジウム-コバルト、バナジウム-コバルト、モリブデン、コバルト-鉄、ニッケル-タンクステン、バナジウム、白金、パラジウム、コバルト-ニッケル-モリブデン、コバルト-鉄-モリブデン、コバルト-モリブデン等が挙げられる。

もし上記非貴金属を硫黄含有原料と共に用いるならば、それらは、酸化物又は容易に硫化される他の化合物の形態で初期において用いることができる。これらの化合物は、次いで、それらの上での硫黄含有原料の通過の間にその場所で硫化される。特に有効な触媒組合せは、炭酸-又は酢酸セ

ナコゲル分解触媒、ホージヤサイト、エリオナイト等の如きゼオライト、活性炭、マジック、マグネシア、ボリア、トリア、チタニア、ジルコニア及び類似物が挙げられる。 γ -及び α -アルミナ触媒担体が特に好ましい。

好ましい具体例では、触媒的活性成分は、多孔質材料、好ましくは、先に記載した孔寸法分布を有する耐火性無機酸化物に担持される。

用いる担体物質の表面積の程度は、全触媒系の性能因子であると信じられる。触媒担体は、 $2.5 \text{ m}^2/\text{g}$ よりも大きい表面積を有すべきである。通常、担体の表面積は、BET法によつて測定したときに、 $2.5 \sim 5.0 \text{ m}^2/\text{g}$ 好ましくは $2.5 \sim 4.0 \text{ m}^2/\text{g}$ 最も好ましくは $5.0 \sim 3.0 \text{ m}^2/\text{g}$ の間を変動する。

本発明の改良触媒にとつて厳密なものは、触媒担体の粒度分布である。存在する全細孔容積の少なくとも50%は、 $1.0 \text{ }\mu$ よりも大きい直徑を有する孔になければならない。触媒の強度上の見地から、全細孔容積の50~約85%最も好ま

しくは全細孔容積の50～約80%が100人よりも大きい直径を有する孔にあることが望ましい。細孔分布は、担体に吸着される窒素の容積を種々の圧力で測定する窒素吸着技術によって測定される。この技術は、パロー氏外の Analytical Chemistry 32, 532-36 (1960) の報文に十分に記載されている。この方法に一致した結果を与える他の技術も用いることができる。

また、担体物質の細孔寸法特性は、表面積、細孔容積及び平均細孔直径によって表わすことができる。使用可能、好ましい、そして最も好ましいの3つの範囲は次の通りである。

	表面積	細孔容積	平均孔径
	m ² /g	ml/g	Å
使用可能	25～500	0.10～40	80～300
好ましい	25～400	0.15～0.90	90～250
最も好ましい	50～300	0.20～0.80	100～200

平均孔径は、次の式：

$$\frac{4 \times \text{全細孔容積} \times 10^4}{\text{全表面積}}$$

金属成分/アルカリ金属化合物重量比は、どちらか又は両方の成分を担持するのに使用できる担体を除いて、アルカリ金属化合物1重量部当たり好ましくは水素化-脱水素物質約0.01～約5.0重量部、最も好ましくは非貴金属触媒0.1～3.0重量部まで変動する。すべての成分は、その酸化物を基にして計算される。

担体に対して存在する触媒成分（金属物質及びアルカリ化合物）の量は、担体を含めた全触媒を基にして約50～約1重量%好ましくは約4.0～約2重量%の範囲内であつてよい。特に有効であることが分った触媒は、γ-アルミナに含有されるコバルト及びモリブデン物質の混合物を含む。特に有効な担体付き触媒は、約1～約10重量%のコバルト物質と約1～約2.5重量%のモリブデン物質との、好ましくは1～約5重量%のコバルト物質と5～約1.5重量%のモリブデン物質との混合物を含有する。

転化プロセスは、好ましくは連続式に実施される。容量空間速度は広い範囲内で変動することが

従つて計算される。

触媒成分は、任意の慣用法で担体に組込むことができる。好ましくは、水素化-脱水素成分を先ず担体上に置き、次いでこの組合せ物を例えば1000～1200下で焼成して金属を適当な酸化物形態に転化させる。次いで、水性又はアルコール性液体を用いてアルカリ金属物質例えば炭酸カリウム又はセリウムを担体に含浸させ、そして触媒を乾燥させる。アルカリ金属成分含浸操作は、触媒を反応器に導入する前に又は未仕上触媒を反応帯域に置いた後に実施することができる。一般的に言えば、担体物質は、所望の化合物を含有する溶液を含浸される。次いで、仕上触媒は、周知標識で、例えば、触媒上に水素と酸化水素、二酸化炭素、ブチルメルカプタン等との混合物を通してによって酸化される。しかしながら、それは先に記載の如くその場所で酸化することができる。

水素化-脱水素成分は、一般にはアルカリ金属化合物を基にして約0.001～約5～10重量部の量で使用される。非貴金属触媒の場合には、

できる。標準条件下に乾燥ガスを基にして測定して少なくとも300容量の原料/担持触媒容量/Hr (v/v/Hr) の容量空間速度、好ましくは約300～30,000 (v/v/Hr) の空間速度がたいていの場合に対して特に好適である。本プロセスは、所望ならば高い容量空間速度で実施することができる。

本発明の実施では、一般化炭素又は0.1容量%以上の一酸化炭素を含有するガス及び一酸化炭素1容量当り1～100容量の量の水蒸気が、該反応混合物中の水蒸気の露点温度よりも高くそして約200～700下の温度で反応帯域の触媒上を通して。反応帯域の圧力は、反応混合物中の水蒸気の露点圧よりも低く維持され、そしてほど大気圧から約3000 psig 好ましくは約200～1500 psig の範囲内であつてよい。

典型的な工業的環境では、転化触媒は1つ以上の反応器内に固定床として維持される。先に記載の如く、最高の触媒性能は、反応帯域を反応帯域に流入する反応混合物の露点温度よりも30～70

下高い温度に維持するときに得られる。反応を断熱的に実施するときには、転化反応の吸熱性の故に反応帯域の全容積を流入する反応混合物の露点温度よりも30~70度高い温度に維持することは通常不可能である。また、反応を断熱系で実施するときには、流入する反応混合物の露点温度よりも所望の温度範囲内に維持される最大反応器容量を確保するために反応器の形状及び触媒装入量を調節するのが望ましい。ある場合には、この結果は、各触媒床間で冷却を行なうために複数の小さい触媒床を含む反応器を用いることによつて得ることができる。触媒は、触媒を伝熱媒体によつて包囲される管に維持するような等温系で用いることができる。本法は、一酸化炭素含有原料ガスが硫黄成分を含むときに特に有効である。事実、原料中の硫黄の存在は、実際に多くの場合において転化率の向上をもたらす。必要なら、触媒は酸化及び再硫化によつて再生することができる。

本発明の触媒系の使用は、極めて高い熱放出をもたらす。それ故に、熱制御は、プロセス装置を

設計する際の重要な考慮事項である。熱問題は、転化反応に対して通常使用される固定床法の代わりに流動床を使用することによつて回避することができる。もし固定床法を用いるならば、高い熱放出は、不活性希釈剤の使用によつて又は触媒を触媒床の長さに沿つて希釈することによる触媒床の仮想段階化によつて調節することができる。

例 1

アルカリ成分と組合せた水素化-脱水素成分を含む転化反応触媒を用いて転化反応を流入反応混合物の露点よりも約30~70度高い温度で行なうときに得られる性能の向上を例示するために一連の実験を行つた。試験で用いたベース触媒は、約15.7重量%の炭酸カリウム、29.5重量%のMnO₂、10.5.4重量%のMoO₃及び残部のアルミニウムよりなつていて、20~40メッシュ寸法粒子のベース触媒は、高められた温度及び圧力条件で硫化水素含有ガス混合物との接触によつて使用前に予備硫化された。

30cm³ 容量及び1.0/1長さ対直徑比を有す

る鋼製反応器に30cm³量の硫化触媒を装填した。反応器を、包囲する流動砂浴によつて一定温度に維持した。各実験を300度の一定反応帯域温度及び27psigの反応帯域圧で実施した。13.5秒の一定接触時間を維持するように乾燥ガスと水蒸気との合計供給量を一定に維持した。予定量の脱水物水を反応器の入口に圧送することによつて水蒸気を系に供給した。乾燥供給ガスは、約88.2容積%の水素、11.0容積%の一酸化炭素及び約0.8%の硫化水素よりなつていて、流入する反応混合物の露点の変動は、流入混合物中の水蒸気対乾燥供給ガスの比率を調節することによつて守られた。

種々の操作期間に対して用いた流量、確保した一酸化炭素転化率及び各試験の流入混合物の露点温度と反応帯域温度との間の差異を以下の第1表に記載する。また、図面では、データは露点に近づけてプロットされている。図面にプロットされた相対活性値は、一酸化炭素転化に関する一次反応速度を仮定する所定条件で通過する反応速度を比較することによつて定められた。

試験	露点の 温度(°C) (実験4) 反応帯域 温度(°C)	露点の 温度(°C) (実験5) 反応帯域 温度(°C)	相対活性							
			1	2	3	4	5	6	7	8
1	2.3.5	0.2.5	4.0	9.3	1.3.5	1.0.7	8.8	7.8	6.2	4.8
2	2.0.5	0.4.8	1.3.8	1.3.8	1.3.8	1.3.8	1.3.8	1.3.8	1.3.8	1.3.8
3	1.7.4	0.7.0	1.4.5	1.4.5	1.4.5	1.4.5	1.4.5	1.4.5	1.4.5	1.4.5
4	1.5.4	0.8.5	1.9.7	1.9.7	1.9.7	1.9.7	1.9.7	1.9.7	1.9.7	1.9.7
5	1.1.2	1.1.5	3.3.8	3.3.8	3.3.8	3.3.8	3.3.8	3.3.8	3.3.8	3.3.8
6	0.7.1	1.4.5	6.8.7	6.8.7	6.8.7	6.8.7	6.8.7	6.8.7	6.8.7	6.8.7
7	0.5.1	1.6.0	9.0.4	9.0.4	9.0.4	9.0.4	9.0.4	9.0.4	9.0.4	9.0.4
8	0.3.0	1.7.5	9.9.2	9.9.2	9.9.2	9.9.2	9.9.2	9.9.2	9.9.2	9.9.2

第1表のデータは、流入反応混合物の露点よりも約30~70下高い温度で水性ガス転化プロセスを操作することによって得られる一酸化炭素転化率及び触媒活性の著しい向上を例示する。

例 2

本発明の触媒の有効性を、全細孔容積の50%以下が100人よりも大きい直径を有する孔に存在する細孔寸法分布を示す粗体を持つ触媒と比較するための試験を実施した。

触媒Aは、14.9重量%の炭酸カリウム、3.0重量%のCOO及び10.6重量%のMoO₃をアルミナに粗持させた1/8 in. 直径円柱押出物の形態よりなつていた。触媒Bは、22.6重量%の炭酸カリウム、2.7重量%のCOO及び9.7重量%のMoO₃をアルミナに粗持させた1/8 in. 直径球体の形態よりなつていた。両触媒は、アルミナ/COO/MoO₃複合物に炭酸カリウムを含浸させることによつて調製された。試験では、各触媒の4.5 cm³を2.0~4.0メッシュアルミナで100 cm³に希釈したものと内径1 in. の管状反応器に装填した。たと

え触媒Bが多量の炭酸カリウムを含有するとしても、各試験において反応器は、実質上同じ量の炭酸塩を含んでいた(2つの触媒の充填密度の差異のために触媒Aの0.118 g/∞の反応器容量に対する触媒Bの0.119 g/∞の反応器容量)。24.2-0容量の乾燥生成物ガス/触媒の実際の容量/Hrの空間速度を生じるのに十分な速度で、50容量%の水素、49容量%の一酸化炭素及び1容量%の硫化水素を含む供給原料並びに水蒸気を触媒上に通した。水蒸気は、103モル/乾燥生成物ガスモルの割合で反応器に導入された。転化反応は、約400下の温度及び約100 psigの反応器圧で行われた。試験の結果を以下の第2表に記載する。

第 2 表

	触媒A	触媒B
表面積、 m ² /g (a)	2.69	2.70
細孔容積、 ml/g (a)	0.48	0.729
100人よりも大きい直径の細孔容積、 ml/g (a)	0.19	0.398
100人よりも大きい細孔の細孔容積%	3.96	5.48
平均孔径、 Å	7.15	1.08
活性度		
CO転化率、 %	75.1	98.7
相対活性 (b)	1	3.2

(a)炭酸カリウム含浸前に測定

(b)CO転化に関して一次反応速度を仮定して計算

第2表のデータは、本発明の改良触媒で確保される結果を例示する。触媒Aに優る触媒Bの相対活性の一部分は押出物形状触媒に対する球状触媒の高い有効性によるかもしれないけれども、触媒Bは、それが触媒Aよりも実質上少い水素化一脱

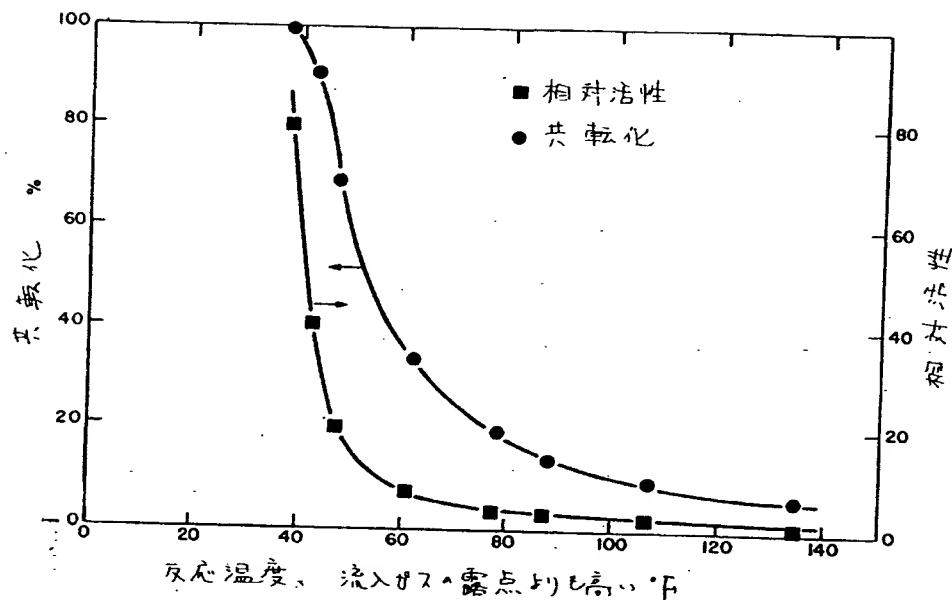
水素成分を含有したとしても触媒Aよりも実質上活性である。

4. 図面の簡単な説明

添付図面は、流入反応混合物の露点近くでの等温転化温度が約一酸化炭素及び水蒸気の二酸化炭素及び水素への転化並びに約相対触媒活性に及ぼす影響をプロットしたものである。

代理人の氏名 倉内 喜弘

同 倉内 喜弘



添附書類の目録

(1) 明細書	1通
(2) 図面(正)	1通
(3) 委任状及びその訳文	各1通
(4) 優先権証明書及びその訳文	各1通
(5) 出願審査請求書	1通

前記以外の発明者、特許出願人または代理人

代理人

住 所 東京都中央区日本橋3丁目13番11号
油脂工業会館3階(電話 273-6436番)

氏 名 (7563) 弁理士 倉 橋 瑞

発明者

住 所 米国ルイジアナ州バトンルージュ、
サウスボラードパークウェイ6022

氏 名 クライド・エル・オールドリフジ

